

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ  
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 621.315.592

ФОТОИНДУЦИРОВАННАЯ ДИНАМИКА СПИНОВЫХ ЦЕНТРОВ  
В НАНОТРУБКАХ ДИОКСИДА ТИТАНА,  
МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДОМ

© 2023 г. Е. В. Кыгина<sup>а</sup>, Т. П. Савчук<sup>а, б, \*</sup>, И. М. Гаврилин<sup>б</sup>, Е. А. Константинова<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, 119991 Россия

<sup>б</sup>Национальный исследовательский университет электронной техники – МИЭТ,  
Зеленоград, Москва, 124498 Россия

\*e-mail: wewillbe01@gmail.com

Поступила в редакцию 21.07.2022 г.

После доработки 08.09.2022 г.

Принята к публикации 12.09.2022 г.

Синтезированы массивы нанотрубок диоксида титана (TiO<sub>2</sub>) с различным химическим составом, изучены их структурные свойства и определены характеристики спиновых центров (дефектов). Обнаружено, что все образцы имеют в своем составе углерод. Установлено, что основным типом спиновых центров в нанотрубках TiO<sub>2</sub> являются оборванные связи углерода, концентрация которых коррелирует с содержанием углерода в полученных структурах. Под действием освещения происходит обратимый рост концентрации дефектов, обусловленный их фотоиндуцированными реакциями перезарядки в процессе примесного поглощения. Указанный процесс сопровождается увеличением концентрации фотовозбужденных электронов в зоне проводимости. Оригинальность и новизна работы определяются разработкой способа контроля плотности дефектов и, соответственно, концентрации фотоиндуцированных электронов путем термической обработки образцов в различных условиях. Полученные результаты открывают новые возможности для разработки функционирующих в видимом диапазоне спектра фотокатализаторов на основе нанотрубок диоксида титана с управляемой концентрацией электронов в зоне проводимости.

*Ключевые слова:* нанотрубки TiO<sub>2</sub>, спектроскопия ЭПР, спиновые центры, дефекты, фотоиндуцированные электроны

DOI: 10.31857/S0044457X22601201, EDN: JBOVJY

ВВЕДЕНИЕ

На протяжении многих десятилетий фотокаталитические процессы играют важную роль в развитии науки, техники и поэтому находятся в центре внимания мирового научного сообщества [1–3]. Диоксид титана (TiO<sub>2</sub>) активно используется для фотокаталитического разложения вредных органических примесей в воздухе и воде, а также для фотоэлектрохимического расщепления воды благодаря присущим ему химической стабильности, фотокоррозионной стойкости, низкой стоимости и подходящему положению краев энергетических зон для образования водорода и кислорода из воды [4–8]. Основным недостатком использования TiO<sub>2</sub> является широкая запрещенная зона (3.2 эВ) и, как следствие, необходимость источников света УФ-диапазона [4, 6]. Кроме того, фотовозбужденные носители заряда характеризуются быстрым временем рекомбинации (~10<sup>-9</sup> с), тогда как время химической реакции TiO<sub>2</sub> с адсорбированными загрязняющими веществами находится в

диапазоне 10<sup>-8</sup>–10<sup>-3</sup> с, что, в свою очередь, снижает фотокаталитическую активность TiO<sub>2</sub> [4]. Эффективные стратегии решения этих проблем включают легирование металлами и неметаллами [9, 10], комбинирование наноструктур TiO<sub>2</sub> с другими полупроводниками, обладающими малой шириной запрещенной зоны [11–14].

Важными с практической точки зрения являются иммобилизованные фотокаталитические материалы [15–19], такие как нанотрубки оксида титана (НТ-TiO<sub>2</sub>), поскольку они сформированы на подложке. Наиболее простым способом получения таких структур является анодное окисление металлического листа титана с использованием определенных электролитов и условий анодирования. Нанотрубчатые структуры TiO<sub>2</sub> обладают такими преимуществами, как контролируемые геометрические размеры (диаметр, длина трубок), перпендикулярное выравнивание и задний контакт с металлическим (Ti) электродом. НТ-TiO<sub>2</sub> весьма перспективны для фотокатализа вследствие ко-

роткого диффузионного расстояния между центрами генерации электронов/дырок и поверхностью материала, что, в свою очередь, ограничивает рекомбинацию электронов и дырок. Кроме того, снижаются затраты энергии и материалов на отделение от подложки слоя НТ- $\text{TiO}_2$ , поэтому такие структуры могут быть использованы непосредственно в качестве электродов для фотоэлектрохимического расщепления воды без дополнительных клеящих подложек или органических связующих.

Использование в качестве электролита фторсодержащих растворов на основе этиленгликоля позволяет получить массивы нанотрубок оксида титана со слоистой структурой: внутренний слой представляет собой аморфный оксид титана и химические вещества, содержащие в своем составе соединения  $-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}-$ , в то время как внешний слой состоит из аморфного оксида титана без примесей [19]. При термообработке в инертной атмосфере (например, в аргоне) или вакууме углерод может сохраняться в структуре НТ- $\text{TiO}_2$ . Например, авторы [20] после термообработки НТ- $\text{TiO}_2$  в аргоне обнаружили наличие связей  $\text{Ti}-\text{C}$  ( $\text{TiO}_x\text{C}_{2-x}$ ) и небольшое количество карбонизированного графита. В других работах отмечалось наличие графитоподобного тонкого углеродного слоя толщиной  $\sim 10$  нм, покрывающего поверхность внутреннего слоя [21, 22]. В нашей предыдущей работе [19] было показано, что термическая обработка в вакууме оказывает существенное влияние на химический и фазовый состав внутреннего слоя НТ- $\text{TiO}_2$ . Данный слой представляет собой смесь кристаллического оксида титана в модификации рутила и углеродных включений как в аморфной, так и в кристаллической фазе. Внешний слой состоит из кристаллического оксида титана в модификации анатаза.

Для практического применения НТ- $\text{TiO}_2$ , в том числе для использования в сфере фотокатализа и фотоэлектрохимии, важно знать природу спиновых центров (дефектов) в структуре образцов и управлять их концентрацией, поскольку дефекты участвуют в окислительно-восстановительных реакциях и, следовательно, оказывают существенное влияние на физико-химические свойства диоксида титана [23]. Учитывая вышесказанное, целью настоящей работы было изучение влияния термической обработки в различных атмосферах нанотрубок диоксида титана на характеристики спиновых центров в их структуре.

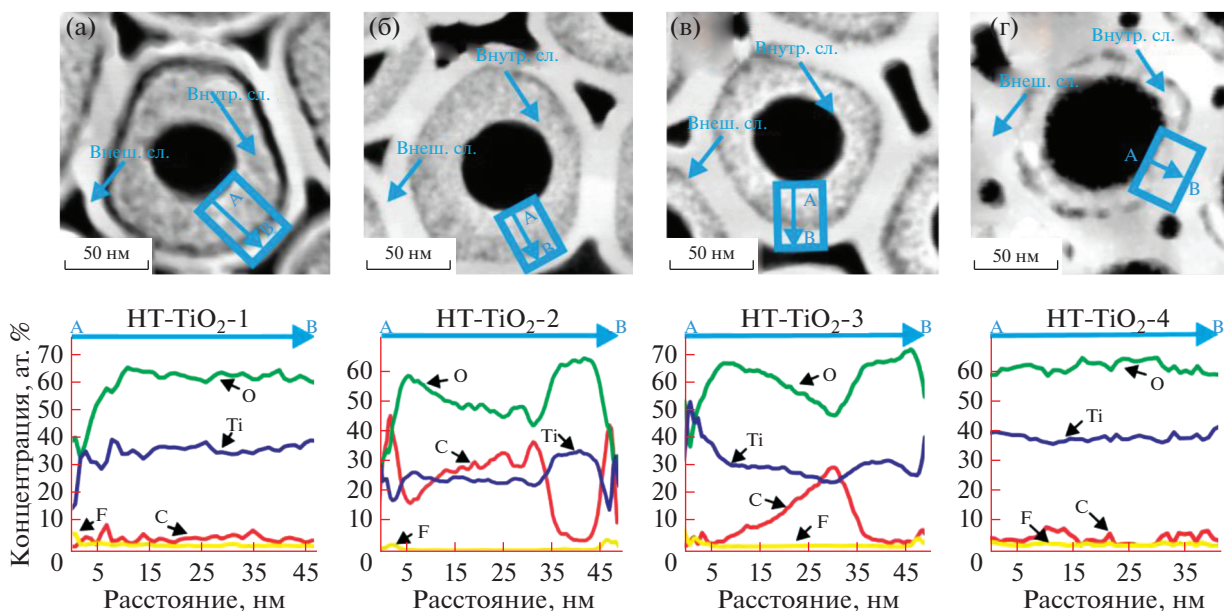
## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

НТ- $\text{TiO}_2$  формировали анодированием титановой фольги в потенциостатическом режиме при напряжении 60 В и температуре 20°C в течение 60 мин. Предварительно  $\text{Ti}$ -фольгу толщиной

50 мкм (99.7% металлической основы) обрабатывали в ацетоне в ультразвуковой ванне в течение 15 мин, промывали в деионизированной воде (18.2 МОм) и сушили в токе аргона. В качестве противозэлектрода использовали платиновое кольцо, в качестве раствора электролита для анодного окисления – 0.3 мас. %  $\text{NH}_4\text{F}$  в этиленгликоле с добавлением 2 мас. % деионизированной воды. Анодирование проводили в две стадии. Длительность первой стадии составляла 30 мин, затем сформированный слой удаляли с поверхности фольги катодной поляризацией в 5%-ном растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Далее фольгу промывали в деионизированной воде и сушили в потоке аргона. Длительность второй стадии составляла 60 мин. Полученные образцы очищали в этиловом спирте и сушили в токе аргона.

Одностадийную термическую обработку на воздухе образцов НТ- $\text{TiO}_2$  проводили в муфельной печи (Накал, Россия) при температуре 450°C в течение 60 мин. Образцы нагревали до заданной температуры со скоростью 5 град./мин. Далее такие нанотрубки будут обозначаться НТ- $\text{TiO}_2$ -1. Одностадийную термическую обработку в вакууме НТ- $\text{TiO}_2$  проводили в камере установки вакуумно-термического испарения УРМ-3279011 (Россия) при температуре 450°C в течение 60 мин (образцы НТ- $\text{TiO}_2$ -2). Давление остаточных газов составляло  $3 \times 10^{-5}$  мм рт. ст. Образцы нагревали до заданной температуры со скоростью 5°C/мин. Дополнительную термическую обработку на воздухе образцов НТ- $\text{TiO}_2$ -2 проводили при температурах 300°C (НТ- $\text{TiO}_2$ -3) и 450°C (НТ- $\text{TiO}_2$ -4) в течение 60 мин. Таким образом, НТ- $\text{TiO}_2$ -3 и НТ- $\text{TiO}_2$ -4 были получены в результате комбинированной термической обработки вакуум/воздух. Температуру обработок выбирали на основе предварительно выполненных исследований методами ДСК и ТГА.

Морфологию образцов исследовали с помощью сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (SEM и TEM соответственно). SEM-исследования были выполнены с использованием микроскопа Helios NanoLab 650 Dual Beam (FEI, Нидерланды), ускоряющее напряжение – 1 кВ. В методе TEM применяли микроскоп Titan Themis 200 (FEI, Нидерланды), оснащенный корректором сферической аберрации (Cs) объектива и камерой Ceta 16M<sup>TM</sup>. Исследования методом TEM проводили при ускоряющем напряжении 200 кВ. Широкоугольный детектор темного поля Fischione Model 3000 использовали для получения изображений в режиме высокоугольного кольцевого темного поля (HAADF-STEM). Длина камеры в режиме сканирующей TEM (STEM) составляла 165 мм. Для микрорентгеноспектрального анализа использовали детектор EDX Super-X. Анализ проводили на образцах



**Рис. 1.** Изображения HAADF-STEM и соответствующие распределения химических элементов EDX по поперечному сечению нанотрубок  $\text{TiO}_2$  для образцов HT- $\text{TiO}_2$ -1 (а), HT- $\text{TiO}_2$ -2 (б), HT- $\text{TiO}_2$ -3 (в), HT- $\text{TiO}_2$ -4 (г).

толщиной  $\sim 20$  нм методом Клиффа–Лоримера с коррекцией поглощения.

Для определения ширины запрещенной зоны полученных образцов использовали спектры диффузного отражения света с применением теории Кубелки–Мунка. Указанные спектры регистрировали с помощью спектрометра LS-55 Perkin Elmer (США) (спектральный диапазон от 250 до 900 нм).

Спиновые центры изучали методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Исследования проводили на спектрометре Bruker ELEXSYS-E500 (X-диапазон, чувствительность  $10^{10}$  спин/Гс), оснащенный системой контроля температуры Bruker ER 4112HV. Концентрацию парамагнитных центров определяли, используя в качестве эталона монокристалл  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  с известным числом спиновых центров. Значения  $g$ -фактора оценивали по стандарту  $\text{MgO}(\text{Mn}^{++})$ . Освещение образцов осуществляли непосредственно в резонаторе спектрометра ЭПР светом ртутной лампы высокого давления Bruker Elexsys ER 202 UV (50 Вт). Световой фильтр YG-16 из желтого стекла использовали для получения видимого спектрального диапазона (от 450 до 900 нм). Интенсивность фотовозбуждения образцов составляла  $40$  мВт/см<sup>2</sup>. Селектирование по длинам волн осуществлялось с помощью монохроматора МДР-204.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследования морфологии и элементного состава всех исследуемых структур показаны на рис. 1.

Как видно из приведенных на данном рисунке изображений высокого разрешения нанотрубок оксида титана и EDX-профилей распределения элементного состава, для образцов HT- $\text{TiO}_2$ -1 наблюдается уменьшение толщины внутреннего слоя (IL) и его отделение от наружного слоя (OL) за счет окисления углеродистых остатков до газообразных форм (рис. 1а). В образце HT- $\text{TiO}_2$ -2 (рис. 1б) за счет отжига в неокислительной среде (вакуум) удалось сохранить высокое содержание ( $\sim 30\%$ ) углерода во внутреннем слое нанотрубок и избежать отделения внутреннего слоя от внешнего. В то же время тонкие слои с высоким содержанием углерода были обнаружены также на внешних и внутренних стенках нанотрубок. После термообработки на воздухе при температуре  $300^\circ\text{C}$  образцов, предварительно отожженных в вакууме (образцы HT- $\text{TiO}_2$ -3), также не наблюдается разделения слоев нанотрубок (рис. 2в). При этом поверхностные слои с высокой концентрацией углерода исчезают за счет термообработки на воздухе. Существует также градиент концентрации углерода во внутреннем слое нанотрубки — с увеличением концентрации по направлению к границе внутреннего и внешнего слоев (рис. 2в). Если массивы нанотрубок, предварительно отожженные в вакууме, затем отжигать на воздухе при температуре  $450^\circ\text{C}$  (образцы HT- $\text{TiO}_2$ -4), то, как следует из EDX-анализа, концентрация углерода во

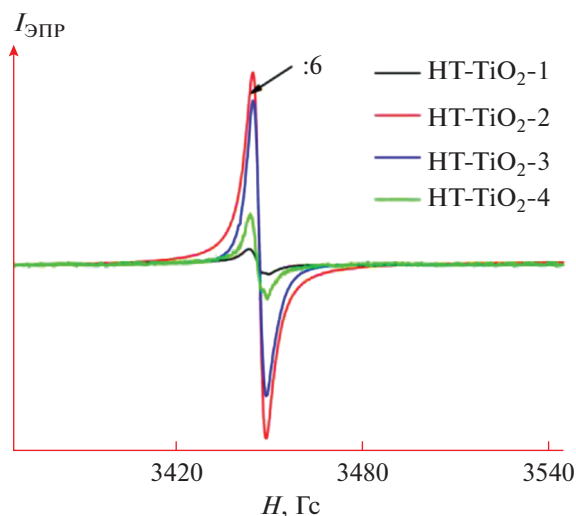


Рис. 2. Спектры ЭПР образцов HT-TiO<sub>2</sub>-1, HT-TiO<sub>2</sub>-2, HT-TiO<sub>2</sub>-3, HT-TiO<sub>2</sub>-4.

всех слоев нанотрубок существенно уменьшается (рис. 2г). В табл. 1 представлены результаты EDX-анализа всех образцов. Исследована область 10 мкм.

Ширину запрещенной зоны исследуемых нанотрубок TiO<sub>2</sub> определяли из спектров диффузного отражения с помощью теории Кубелки–Мунка [24], в пределах погрешности она была одинаковой для всех образцов и составляла  $3.20 \pm 0.1$  эВ.

Поскольку электронные и оптические свойства наноматериалов на основе диоксида титана определяются природой и свойствами дефектов, обратимся к анализу данных, полученных с помощью спектроскопии ЭПР. На рис. 2 представлены спектры ЭПР всех исследованных нанотрубок TiO<sub>2</sub>, нормированные на их массу. Как следует из данного рисунка, в спектрах ЭПР всех образцов доминирует интенсивная линия с шириной ~4 Гс и *g*-фактором, равным  $2.0027 \pm 0.0005$ . Согласно литературным данным [25], такие сигналы обусловлены оборванными связями углерода. Наличие углерода в исследуемых образцах подтверждается нашими данными элементного анализа (рис. 1, табл. 1). Кроме того, по результатам рабо-

Таблица 1. Элементный состав образцов после различной термической обработки, ат. %

Образец	Ti	O	C
HT-TiO <sub>2</sub> -1	37	60	3
HT-TiO <sub>2</sub> -2	24	52	24
HT-TiO <sub>2</sub> -3	28	60	12
HT-TiO <sub>2</sub> -4	40	57	2

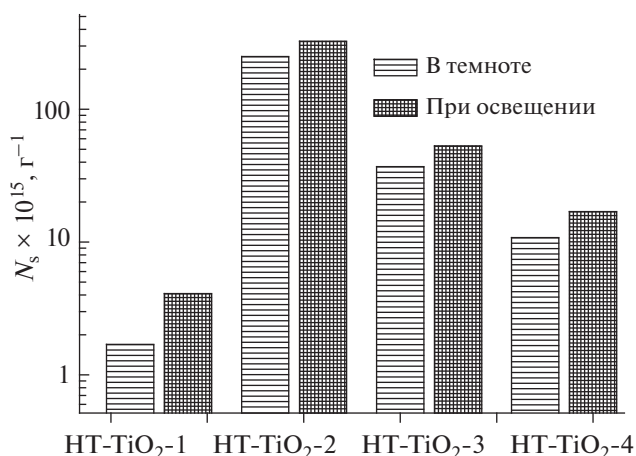


Рис. 3. Концентрация спиновых центров в структурах HT-TiO<sub>2</sub>-1, HT-TiO<sub>2</sub>-2, HT-TiO<sub>2</sub>-3, HT-TiO<sub>2</sub>-4 в темновых условиях и при освещении.

ты [19], во всех образцах (термообработанных на воздухе, в вакууме и с комбинированной термообработкой) методом времяпролетной масс-спектрометрии был зафиксирован углерод, связанный с диоксидом титана (Ti–C); по ионным фрагментам наиболее распространенным был TiC<sub>2</sub>O<sup>-</sup>. Количество TiC<sub>2</sub>O<sup>-</sup> резко увеличивается при переходе от образцов, термообработанных на воздухе, к образцам, отожженным в вакууме, и затем уменьшается для образцов с комбинированной термообработкой (вакуум/воздух) [19]. Указанная зависимость коррелирует с полученными в данной работе значениями концентрации дефектов. Учитывая также, что сигнал ЭПР от всех образцов является изотропным и имеет *g*-фактор, характерный для дефектов типа оборванных связей углерода, можно предположить, что данные дефекты обусловлены атомами углерода, внедрившимися в структуру диоксида титана и находящимися в приповерхностном разупорядоченном слое – Ti<sub>x</sub>C<sub>y</sub>O<sub>z</sub>.

Согласно [18], углеродные дефекты находятся во внутреннем слое нанотрубок, внешний слой содержит только спиновые центры типа кислородных вакансий, соседних с ионами Ti<sup>3+</sup>. Их количество мало, поэтому в исследуемой серии образцов на фоне мощного сигнала ЭПР от оборванных связей углерода сигнал ЭПР от дефектов Ti<sup>3+</sup>/вакансии кислорода не разрешается (рис. 2). Были рассчитаны концентрации спиновых центров (*N<sub>s</sub>*) во всех исследуемых образцах. Результаты представлены на рис. 3.

Концентрация парамагнитных центров в нанотрубках диоксида титана находится в интервале  $10^{15} - 3 \times 10^{17} \text{ г}^{-1}$  в зависимости от условий термической обработки (рис. 3). Наибольшая величина *N<sub>s</sub>* наблюдается в HT-TiO<sub>2</sub>-2, подвергнутых

термической обработке в вакууме, т.е. в неокислородной среде. Для образцов, термообработанных на воздухе, т.е. в кислородсодержащей среде, в том числе в процессе двухстадийной обработки, концентрация спиновых центров на порядок меньше (рис. 3). При освещении нанотрубок диоксида титана увеличивается концентрация дефектов (рис. 3).

Перейдем к сравнительному анализу результатов, полученных разными методами. По данным EDX для образцов НТ- $\text{TiO}_2$ -2, углерод присутствует как на поверхности нанотрубок, так и практически равномерно распределен во внутреннем слое нанотрубок (рис. 1б, EDX-профиль), в то время как для НТ- $\text{TiO}_2$ -3 углерод регистрируется преимущественно у границы внутреннего и внешнего слоев нанотрубок (рис. 1в, EDX-профиль). В случае образцов НТ- $\text{TiO}_2$ -4 углерод распределен во всех слоях нанотрубок с весьма низкой концентрацией (на уровне 3–4 ат. %, рис. 1г, EDX-профиль). По данным ЭПР-структуры, НТ- $\text{TiO}_2$ -2 имеет наибольшую концентрацию оборванных углеродных связей, что коррелирует с данными EDX относительно концентрации углерода (рис. 1–3, табл. 1). Максимальное значение концентрации дефектов для образцов НТ- $\text{TiO}_2$ -2 обусловлено их термической обработкой в среде с минимальным (остаточным) содержанием кислорода – в вакууме. Такая обработка приводит к эффективной генерации оборванных связей в полупроводниках. В случае отжига образцов в кислородсодержащей среде (НТ- $\text{TiO}_2$ -1 – отжиг только на воздухе, НТ- $\text{TiO}_2$ -3, НТ- $\text{TiO}_2$ -4 – отжиг на воздухе после термообработки в вакууме) наряду с генерацией оборванных связей происходит их так называемая “пассивация”, т.е. образование связей с кислородом. Поэтому в исследуемых образцах концентрация оборванных связей углерода минимальна в образцах, термообработанных только на воздухе, и имеет промежуточное значение для структур, подвергнутых двухстадийной термообработке (вакуум/воздух) (рис. 3).

Освещение нанотрубок диоксида титана приводит к росту концентрации дефектов. Данный эффект является полностью обратимым – после выключения освещения в течение нескольких минут величина  $N_s$  резко уменьшается и затем постепенно возвращается в исходное состояние. Следовательно, можно предположить, что в процессе освещения не происходит генерации новых дефектов, а имеет место перезарядка существующих. Действительно, если предположить, что наряду с парамагнитными центрами, дающими вклад в сигнал ЭПР, в образцах присутствуют непарамагнитные дефекты, имеющие два спаренных электрона (суммарный спин равен нулю), то в результате поглощения фотона электрон с таких дефектов переходит в зону проводимости, и де-

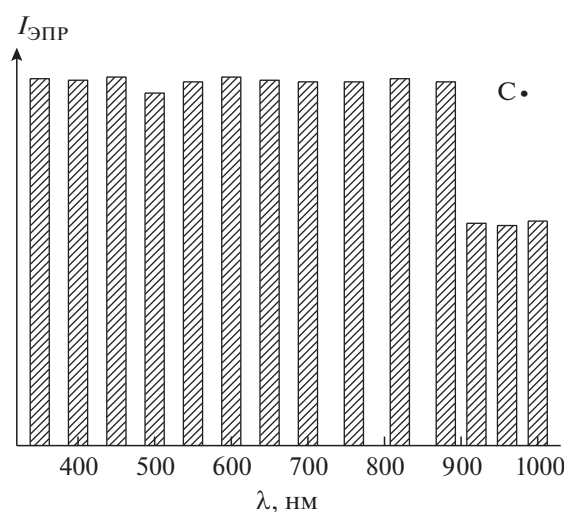


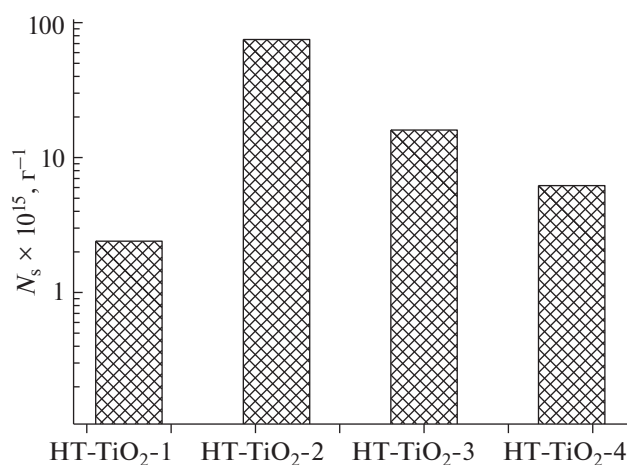
Рис. 4. Зависимость интенсивности сигнала ЭПР от длины волны освещения для спиновых центров  $\text{C}\bullet$  в массивах НТ- $\text{TiO}_2$ -4.

фекты становятся парамагнитным, поскольку имеют неспаренный электрон. Таким образом, концентрация спиновых центров (оборванных связей углерода) увеличивается в процессе освещения. После выключения освещения имеет место обратный процесс – дефекты захватывают электроны из зоны проводимости и переходят опять в непарамагнитное состояние. Чтобы проверить данную гипотезу, мы изучили влияние освещения с фиксированной длиной волны  $\lambda$  (энергией кванта) на интенсивность сигнала ЭПР наших образцов. На рис. 4 в качестве примера показаны результаты данного исследования для образцов НТ- $\text{TiO}_2$ -4.

Как следует из рис. 4, при изменении длины волны падающего излучения происходит резкое увеличение интенсивности сигнала ЭПР, обусловленного центрами  $\text{C}\bullet$ , при  $\lambda = 880$  нм ( $h\nu = 1.4$  эВ). Полученные данные подтверждают сделанное выше предположение о перезарядке дефектов:  $\text{C}^- - e$  (в зону проводимости)  $\rightarrow \text{C}\bullet$ , что и приводит к росту величины  $I_{\text{ЭПР}}$  от центров  $\text{C}\bullet$  и одновременно к увеличению концентрации электронов в зоне проводимости, максимальное значение которой достигается в образцах, термообработанных в вакууме (рис. 5). Этот результат является абсолютно оригинальным и имеет принципиальное значение для разработки энергоэффективных фотокатализаторов, активных в видимом диапазоне света, поскольку фотоиндуцированные электроны участвуют в окислительно-восстановительных реакциях и определяют их эффективность.

Кроме того, используя результаты, полученные методом ЭПР и представленные на рис. 4, можно сделать вывод, что энергетический уро-





**Рис. 5.** Концентрация фотоиндуцированных электронов в зоне проводимости образцов HT-TiO<sub>2</sub>-1, HT-TiO<sub>2</sub>-2, HT-TiO<sub>2</sub>-3, HT-TiO<sub>2</sub>-4.

вень дефектов (оборванных связей углерода) расположен ниже дна зоны проводимости на 0.4 эВ.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы массивы нанотрубок диоксида титана и изучены их структурные свойства, химический состав и характеристики спиновых центров. Установлено, что все образцы имеют в своем составе углерод, но его концентрация и распределение по сечению нанотрубок варьируются в зависимости от типа термообработки. Углерод присутствует во внутреннем слое нанотрубок, его максимальное количество обнаружено как в образцах, отожженных в вакууме, так и в структурах, подвергнутых двухстадийной термической обработке (вакуум 450°C/воздух 300°C). Обнаружено, что основным типом дефектов в исследуемых образцах являются оборванные связи углерода. Выявлена корреляция между концентрацией дефектов и концентрацией углерода в полученных нанотрубках TiO<sub>2</sub>. Обнаружено, что под действием освещения происходит рост концентрации спиновых центров. Данный эффект полностью обратим, объясняется перезарядкой дефектов и сопровождается увеличением концентрации электронов в зоне проводимости, наибольшая концентрация которых наблюдается в образцах, термообработанных в вакууме.

Оригинальность и новизна работы определяются возможностью контроля дефектных состояний и управления концентрацией фотоиндуцированных электронов путем варьирования условий термической обработки. Это позволяет определить параметры формирования образцов с максимальной и минимальной концентрацией дефектов. Полученные нанотрубки TiO<sub>2</sub> перспек-

тивны для разработки на их основе новых фотокаталитических устройств с заданной концентрацией фотоиндуцированных электронов.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Формирование, а также исследование морфологии и состава образцов массивов нанотрубок диоксида титана выполнены при финансовой поддержке государственного задания на 2020–2022 гг. (соглашение FSMR-2020-0018). Определение ширины запрещенной зоны полученных образцов и исследование их методом ЭПР, а также сравнительный анализ всех полученных результатов выполнены при поддержке Российского научного фонда (грант № 21-19-00494), <https://rscf.ru/project/21-19-00494/>.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dongmei He, Liyong Du, Keyan Wang et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 1986. <https://doi.org/10.1134/S0036023621130040>
2. Sadovnikov A.A., Nechaev E.G., Bel'tyukov A.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 460. <https://doi.org/10.1134/S0036023621040197>
3. Dolganov A.V., Balandina A.V., Chugunov D.B. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2020. V. 90. P. 1229. <https://doi.org/10.1134/S1070363220070099>
4. Jenny Schneider, Masaya Matsuoka, Masato Takeuchi et al. // Chem. Rev. 2014. V. 114. P. 9919. <https://doi.org/10.1021/cr5001892>
5. Jingxiang Low, Jiaguo Yu, Mietek Jaroniec et al. // Adv. Mater. 2017. V. 29. № 20. P. 1601694. <https://doi.org/10.1002/adma.201601694>
6. Martin Motola, Hanna Sopha, Miloš Krbal et al. // Electrochem. Commun. 2018. V. 97. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2018.09.015>
7. Кривобок В.С. // Письма в ЖЭТФ. 2020. Т. 112. № 8. С. 501. <https://doi.org/10.31857/S1234567820200033>
8. Zubair M., Kim H., Razzaq A. et al. // J. CO<sub>2</sub> Utiliz. 2018. V. 26. P. 70. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.04.004>
9. Jaafar H., Ahmad Z.A., Ain M.F. et al. // Optik. 2017. V. 144. P. 91. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2017.06.097>
10. Zhao W., Liu S., Zhang S. et al. // Catal. Today. 2019. V. 337. P. 37. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.04.024>
11. Tang T., Yin Z., Chen J. et al. // Chem. Eng. J. 2021. V. 417. P. 128058. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.128058>
12. Константинова Е.А., Миннеханов А.А., Кытина Е.В., Трусов Г.В. // Письма в ЖЭТФ. 2020. Т. 112. № 8.

- C. 562.  
<https://doi.org/10.1134/S0021364020200060>
13. *Wei Y., Huang Y., Fang Y. et al.* // *Mater. Res. Bull.* 2019. V. 119. P. 110571.  
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2019.110571>
14. *Xiao Y., Sun X., Li L. et al.* // *Chin. J. Catal.* 2019. V. 40. № 5. P. 765.  
[https://doi.org/10.1016/s1872-2067\(19\)63286-9](https://doi.org/10.1016/s1872-2067(19)63286-9)
15. *So S., Riboni F., Hwang I. et al.* // *Electrochim. Acta.* 2017. V. 231. P. 721.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.02.094>
16. *Motola M., Čaplovičová M., Krbal M. et al.* // *Electrochim. Acta.* 2020. V. 331. P. 135374.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.135374>
17. *Kar P., Zeng S., Zhang Y. et al.* // *Appl. Catal. B: Environmental.* 2019. V. 243. P. 522.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.08.002>
18. *Savchuk T., Gavrilin I., Konstantinova E. et al.* // *Nanotechnology.* 2021. V. 33. P. 055706.  
<https://doi.org/10.1088/1361-6528/ac317e>
19. *Gavrilin I., Dronov A., Volkov R. et al.* // *Appl. Surf. Sci.* 2020. V. 516. P. 146120.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146120>
20. *Hu L., Huo K., Chen R. et al.* // *Anal. Chem.* 2021. V. 83. P. 8138.  
<https://doi.org/10.1021/ac201639m>
21. *Zhi-Da Gao, Xu Zhu, Ya-Hang Li et al.* // *Chem. Commun.* 2015. V. 51. P. 7614.  
<https://doi.org/10.1039/c5cc00728c>
22. *Yan-Yan Song, Ya-Hang Li, Jing Guo et al.* // *J. Mater. Chem. A.* 2015. V. 3. P. 23754.  
<https://doi.org/10.1039/c5ta05691h>
23. *Zhao H., Pan F., Li Y. et al.* // *J. Materiomics.* 2017. V. 3. P. 17.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmat.2016.12.001>
24. *Wedland W., Hecht H.* *Reflectance Spectroscopy.* N.Y.: Interscience, 1966.
25. *Minnekhanov A.A., Deygen D.M., Konstantinova E.A. et al.* // *Nanoscale Res. Lett.* 2012. V. 7. P. 333.  
<https://doi.org/10.1186/1556-276X-7-333>